

DOCKET NO.: 268749US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hans-Georg GOEBBEL, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/11737

INTERNATIONAL FILING DATE: October 23, 2003

FOR: PROCESS FOR THE CONTINUOUS PREPARATION OF EPOXIDES FROM OLEFINS
AND HYDROPEROXIDES OVER A SUSPENDED CATALYST**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**
AND THE INTERNATIONAL CONVENTIONCommissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Germany**APPLICATION NO**
102 49 377.4**DAY/MONTH/YEAR**
23 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/11737. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/531438

PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/PTO 14 APR 2005
From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

ISENBRUCK, Günter
Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann
Huhn
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim
Germany

Date of mailing (day/month/year)	Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Patentanwälte Theodor-Heuss-Anlage 12 D-68165 Mannheim	
08 December 2003 (08.12.03)		
Applicant's or agent's file reference	15. Dez. 2003 (Q)	IMPORTANT NOTIFICATION
B02/0779PC		
International application No.	Frist: Vorfrist	International filing date (day/month/year)
PCT/EP03/11737		23 October 2003 (23.10.03)
International publication date (day/month/year)		Priority date (day/month/year)
Not yet published		23 October 2002 (23.10.02)
Applicant		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
23 Octo 2002 (23.10.02)	102 49 377.4	DE	25 Nove 2003 (25.11.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.70

Authorized officer

M-Chr. GUILLEMOT (Fax 338 8970)

Telephone No. (41-22) 338 9838

Rec'd PCT/PTO 14 APR 2005

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

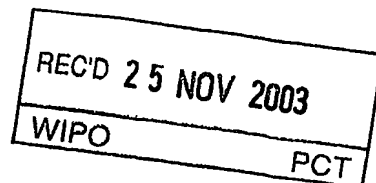
PCT/EP 03/11737

#2

10/531438

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP03/11737

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen:

102 49 377.4

Anmeldetag:

23. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Epoxi-
den aus Olefinen und Hydroperoxiden an einem sus-
pendierten Katalysator

IPC:

C 07 D, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

leben

BASF Aktiengesellschaft

23. Oktober 2002
B02/0779 IB/RI/gzk

**Verfahren zu kontinuierlichen Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und
Hydroperoxiden an einem suspendierten Katalysator**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Epoxidationsverfahren von Olefinen zu Epoxiden in einem Reaktor, der mindestens einen in einer Flüssigphase suspendierten Katalysator enthält und gegebenenfalls zusätzlich eine Gasphase, wobei die Flüssigphase und gegebenenfalls die Gasphase durch eine Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen im Reaktor geführt und der suspendierte Katalysator bei der Abtrennung der Epoxid-haltigen Flüssigkeit mittels einer Querstromfiltration im Reaktionssystem zurückgehalten wird. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Bevorzugt werden Verfahren und Vorrichtung bei der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid verwendet.

Nach dem Stand der Technik kann die Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden, wobei diskontinuierliche wie auch kontinuierliche Verfahren möglich sind. Vorzugsweise wird die Epoxidation auch katalysiert, entweder in heterogener oder homogener Phase. Verfahren werden beispielsweise in der WO 00/07965 beschrieben.

Bekannt ist auch, die heterogen katalysierte Epoxidation in einem Festbettreaktor durchzuführen. Hierzu müssen zumeist speziell präparierte Katalysatoren hergestellt werden. Vorzugsweise wird der Katalysator bei dieser Verwendung auf Trägermaterialien aufgebracht oder zu speziellen Formkörpern verarbeitet. Bei Verlust der Aktivität, die schon nach relativ kurzen Standzeiten eintreten kann, kann jedoch der Katalysator oft nur

in aufwendiger Weise aus dem Festbett ausgetauscht oder regeneriert werden. Dies ist zumeist mit Abstellen der gesamten Anlage, d.h. nicht nur der Epoxidationsstufe, sondern auch der folgenden Aufarbeitungsstufe verbunden. Dies führt zu einer niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute, was für ein industrielles Verfahren nachteilig ist.

5

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu entwickeln, bei dem der Katalysator während der Umsetzung leicht ausgetauscht werden kann, ohne dass das Abstellen der Anlage erforderlich ist, bei gleichzeitig hoher Raum-Zeit-Ausbeute.

15

Die Aufgabe konnte durch ein kontinuierliches Verfahren zur Epoxidation von Olefinen gelöst werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation in einem Reaktor durchgeführt wird, der mindestens einen in einer Flüssigphase suspendierten Katalysator enthält, wobei die Flüssigphase durch eine im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird, und der Katalysator bei der Abtrennung der Epoxidhaltigen Flüssigkeit mittels einer Querstromfiltration im Reaktionssystem zurückgehalten wird.

20

Sofern eine Gasphase vorhanden ist, kann auch diese durch die im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt werden.

25

Die Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen zur Durchleitung des Reaktionsmediums kann aus einer Schüttung, einem Gestrick, oder einem Packungselement bestehen. Solche Vorrichtungen sind bereits aus der Destillations- und Extraktionstechnik bekannt.

30

Für den Zweck der vorliegenden Erfindung haben besagte Vorrichtungen jedoch grundsätzlich einen wesentlich kleineren hydraulischen Durchmesser als die für Destillations- und Extraktionstechnik als Einbauten verwendeten Vorrichtungen. Für das neue Verfahren ist besagter Durchmesser vorzugsweise um den Faktor 2 bis 10 kleiner.

Vorzugsweise beträgt der hydraulische Durchmesser der für das erfindungsgemäße Verfahren als Einbau in den Reaktor verwendeten Vorrichtung 0,5 bis 20 mm.

Packungselemente, die den Vorteil eines geringen Druckverlustes bieten, sind z.B. Drahtgewebepackungen. Außer Gewebepackungen können auch Packungen aus anderen gewebten, gewirkten oder gefilzten flüssigkeitsdurchlässigen Materialien verwendet werden.

Als weitere geeignete Packungen bzw. Packungselemente können ebene Bleche, bevorzugt ohne Perforation oder andere größere Öffnungen eingesetzt werden. Beispiele sind handelsübliche Typen, wie beispielsweise der Typ B1 der Firma Montz oder Mellapak der Firma Sulzer.

Vorteilhaft sind auch Packungen aus Streckmetall, wie zum Beispiel Packungen des Typs BSH der Firma Montz. Auch dabei müssen Öffnungen, die etwa in Form von Perforationen ausgebildet sind, entsprechend klein gehalten werden. Entscheidend für die Eignung einer Packung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nicht deren Geometrie, sondern die für die Stromführung entstehenden Öffnungsgrößen bzw. Kanalbreiten in der Packung.

Um die Feststoffteilchen im Reaktor zu suspendieren, wird diesem mechanische Energie vorzugsweise über Rührwerke, Düsen oder aufsteigende Gasblasen zugeführt. Durch den Einbau vorstehend genannter Vorrichtungen in den Reaktor wird eine erhöhte Differenz in der Bewegung der Katalysatorteilchen gegenüber der Flüssigphase im Reaktionsteil erzeugt, da die Partikel in den engen Öffnungen und Kanälen besagter Vorrichtungen gegenüber der umgebenden Flüssigkeit stärker zurückgehalten werden. Aufgrund dieser erhöhten Relativgeschwindigkeit wird der Stoffübergang zwischen Flüssigkeit und suspendierten Feststoffteilchen verbessert, was zur Erreichung einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute wichtig ist.

Es ist auch bereits bekannt, für Suspensionskatalysatoren Katalysatorpartikel mit Korngrößen im Bereich von 1 bis 10 μm zu verwenden. Teilchen dieser Größe besitzen

gegenüber der umgebenden Flüssigkeit zwar die gewünschte Relativgeschwindigkeit, ihre geringe volumenbezogene Oberfläche begrenzt aber andererseits wiederum den Stoffumsatz. Beide Effekte kompensieren sich häufig, so dass das Problem der Erhöhung des Stofftransportes letztendlich nicht gelöst wird.

5

Im Gegensatz dazu werden beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise Katalysatorteilchen mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm, bevorzugt von 0,0001 bis 1 mm, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,1 mm verwendet. Mit Partikeln dieser mittleren Teilchengröße können überraschenderweise die Relativgeschwindigkeit und der Stofftransport weiter gesteigert werden.

10

Beim neuen Verfahren ist die erreichbare hohe Relativgeschwindigkeit auch außerordentlich vorteilhaft gegenüber Verfahren, bei denen Reaktoren ohne besagte Einbauten verwendet werden. Eine Erhöhung der mechanischen Energiezufuhr über den zur Suspendierung erforderlichen Betrag hinaus führt bei Suspensionsreaktoren ohne Einbauten nämlich zu keiner nennenswerten Verbesserung des Stoffübergangs zwischen der Flüssigkeit und den suspendierten Feststoffteilchen, da die erzielbare Relativgeschwindigkeit die Sedimentationsgeschwindigkeit nur unwesentlich übertrifft.

15

Bei Kombination der Einbauten in den Reaktor mit Katalysatorteilchen im angegebenen Korngrößenbereich, werden somit hohe Relativgeschwindigkeiten der Flüssigphase gegenüber den Katalysatorteilchen und damit ein vorteilhafter Stofftransport erreicht. Das neue Verfahren ist daher Verfahren überlegen, in denen im Reaktor keine Einbauten oder bei denen Katalysatorteilchen mit höherem Durchmesser verwendet werden.

20

25

Das Verfahren kann in verschiedenen kontinuierlich betriebenen Reaktorbauformen, wie Strahldüsenreaktoren, Blasensäulen oder Rohrbündelreaktoren durchgeführt werden. Dabei ist es nicht notwendig, dass die Einbauten den gesamten Reaktor ausfüllen.

30

Besonders bevorzugte Ausführungsformen des Reaktors sind Blasensäulen oder Rohrbündelreaktoren.

Ein ganz besonders bevorzugter Reaktor ist ein heiz- und kühlbarer Rohrbündelreaktor, bei dem die Einbauten in den einzelnen Rohren untergebracht sind. Ein solcher Reaktor hat den Vorteil, dass die zur Aktivierung der Reaktion benötigte Energie gut zugeführt bzw. die auftretende Reaktionswärme gut abgeführt werden kann.

5

Der Reaktor ist vorzugsweise vertikal angeordnet und wird von unten nach oben durchströmt.

10

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Epoxidation in einem Reaktor mit einer der oben beschriebenen Einbauten in Gegenwart eines oder mehrerer Suspensionskatalysatoren bei einem Druck zwischen 1 und 100 bar, bevorzugt 1 und 60 bar, besonders bevorzugt 1 und 50 bar, durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 20 und 100 °C, bevorzugt zwischen 30 und 80 °C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 70 °C.

15

Das Verfahren ist einfach durchführbar. In den Reaktor wird vorstehend beschriebene Vorrichtung eingebaut, vorzugsweise Gewebepackungen oder Blechpackungen. Das Reaktionsgemisch umfassend Olefin, Hydroperoxid und Suspensionskatalysator wird nun mit hoher Geschwindigkeit im Kreis durch den Reaktor gepumpt. Die Querschnittsflächenbelastung (Leerrohrgeschwindigkeit) der Flüssigphase liegt dabei bei vorzugsweise 50 bis 300 m³/m²h, insbesondere im Bereich von 100 bis 250 m³/m²h.

Das suspendierte Katalysatormaterial wird mit Hilfe gebräuchlicher Techniken in den Reaktor eingebracht. Die Rückhaltung des Suspensionskatalysators im Reaktionssystem bei gleichzeitiger Abtrennung der Epoxid-haltigen flüssigen Phase erfolgt durch den Einsatz einer Querstromfiltration.

Als Membranen für die Querstromfiltration eignen sich speziell behandelte Aluminiumoxid- oder Metallsintermembranen mit Porendurchmessern von 50 bis 500 nm, bevorzugt 50 bis 100 nm, wie sie z.B. von der Fa. Membraflow vertrieben werden. Die Membranmodule, in der Regel Mehrkanalmodule, werden in den Reaktionskreislauf so eingebunden, dass die Strömungsgeschwindigkeit in den einzelnen Kanälen zwischen 1

und 6 m/s, bevorzugt zwischen 2 und 4 m/s beträgt und sich somit kein Belag auf den Membranflächen absetzen kann. Die Abnahme des Permeatstroms, also des Epoxidhaltigen Flüssigkeitsstroms, der durch die Membran tritt, erfolgt senkrecht zur Hauptströmungsrichtung. Die Menge wird dabei über den anstehenden Transmembrandruck geregelt. Es wird dabei ein Transmembrandruck im Bereich von 0,2 bis 2 bar, bevorzugt 0,3 bis 1 bar angestrebt. Der Transmembrandruck ist definiert als die Differenz des mittleren Drucks auf der Zulauf- bzw. Retentatseite, und dem Druck auf der Permeatseite.

10 Als Permeat wird die Epoxid-haltige Flüssigkeit erhalten, die einer Aufarbeitung zugeführt werden kann.

Falls der Katalysator in seiner Aktivität so weit nachlässt, dass das Verfahren nur noch unbefriedigend abläuft, kann er bequem aus dem System abgetrennt, ersetzt oder regeneriert werden. Vorzugsweise wird dabei ein Teil der Katalysatorsuspension während der Reaktion aus dem System ausgeschleust und durch frische Katalysatorsuspension ersetzt. Der desaktivierte Katalysator kann dann extern regeneriert werden. Eine Unterbrechung der Epoxidations- oder auch der Aufarbeitungsstufe der Epoxid-haltigen Flüssigkeit ist somit nicht notwendig, was außerordentlich vorteilhaft ist.

20 Beim Verfahren wird die Epoxid-haltige Lösung in dem Maße durch Edukte und Lösungsmittel ersetzt, wie sie dem Reaktor entnommen wird. Demzufolge ist ein kontinuierlich zu betreibendes Verfahren möglich, das für die technische Anwendung außerordentlich günstig ist.

25 In das erfindungsgemäße Verfahren können für die Epoxidsynthese die aus dem Stand der Technik bekannten Edukte eingesetzt werden.

30 Bevorzugt werden organische Verbindungen umgesetzt, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Besonders bevorzugt werden Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, wie Ethen, Propen und Buten.

Ganz besonders bevorzugt wird Propen umgesetzt.

Propen kann auch in der Qualitätsstufe "chemical grade" eingesetzt werden. Es liegt dann zusammen mit Propan im Verhältnis von Propen zu Propan von ca. 97 : 3 bis 95 : 5 Vol.-% vor.

Als Hydroperoxide können die bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert.-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Bevorzugt wird als Hydroperoxid für die Epoxidsynthese Wasserstoffperoxid eingesetzt, vorzugsweise als wässrige Wasserstoffperoxidlösung.

Als heterogene Katalysatoren werden vorzugsweise solche verwendet, die ein poröses oxidisches Material, wie z. B. ein Zeolith, umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren

eingesetzt, die als poröses oxidisches Material ein Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkonium-haltigen Zeolith umfassen.

6 Dabei sind im Einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-,
5 Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit
röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-,
AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-,
ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-,
CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-,
10 DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-,
GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-,
LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-,
MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-,
PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-,
15 SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-,
WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der
vorgenannten Strukturen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren
weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1
oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder
20 ZSM-12 zu nennen.

Besonders bevorzugt sind Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Ganz
besonders bevorzugt sind im Einzelnen die Titan-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im
Allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu
25 β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur.

Sehr günstig ist die Verwendung eines heterogenen Katalysator, der das Titan-haltige Silikalit
TS-1 umfasst.

30 Dabei ist es auch möglich, als Katalysator das poröse oxidische Material an sich zu
verwenden. Es ist jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der

das poröse oxidische Material umfasst. Dabei können zur Herstellung des Formkörpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.

5 Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die
10 einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben.

15 Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Mahlung, Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.

20 Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator, kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Dieses
25 Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8 beschrieben. Ferner können die dort bezüglich des Standes der Technik angegebenen Regenerierungsverfahren eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel können vorzugsweise alle Lösungsmittel verwendet werden, die die in die Epoxidsynthese eingesetzten Edukte ganz oder wenigstens teilweise lösen. Beispielsweise
30 können verwendet werden Wasser; Alkohole, bevorzugt niedere Alkohole, weiter bevorzugt Alkohole mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole, Pentanole, Diole oder Polyole, bevorzugt solche

mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen; Ether, wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Diethoxyethan, 2-Methoxyethanol; Ester, wie beispielsweise Methylacetat oder Butyrolacton; Amide, wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; Ketone, wie beispielsweise Aceton; Nitrile, wie
5 beispielsweise Acetonitril; Sulfoxide, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid; aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, oder Gemische aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.

Bevorzugt werden Alkohole eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Methanol als Lösungsmittel
10 besonders bevorzugt.

Bei der Umsetzung des Olefins mit dem Hydroperoxid können auch weitere Verbindungen vorhanden sein, die üblicherweise bei Epoxidationsreaktionen verwendet werden. Solche Verbindungen sind beispielsweise Puffer, mit denen sich der für die jeweilige Epoxidation
15 günstigste pH-Bereich einstellen sowie die Aktivität des Katalysators regulieren lässt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid, wie es in den Ansprüchen 1 bis 9 beschrieben ist, umfassend einen Reaktor, in dem die Epoxidation
20 durchgeführt wird, einen Querstromfilter zur Abtrennung von Epoxid-haltiger Lösung, wobei der Katalysator im Reaktor zurückgehalten wird, und einen Behälter für die Katalysator-suspension.

Insbesondere ist die Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zur
25 Epoxidation von Olefinen dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung einen Reaktor mit Einbauten ausgewählt aus der Gruppe Schüttung, Gestrick oder Packungselement, mit einem hydraulischen Durchmesser von 0,5 bis 20 mm, einen in einer Flüssigkeit suspendierten Katalysator mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm, einen Querstromfilter sowie einen Behälter für die Katalysatorsuspension umfasst.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist dabei der Reaktor eine Blasensäule oder ein Rohrbündelreaktor. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Reaktor ein Rohrbündelreaktor, der die Wärmeabfuhr ermöglicht.

5

Beispielhaft wird nun ein Reaktor zur Epoxidation von Olefinen anhand der Figur 1 beschrieben. In einem solchen Reaktor kann bevorzugt Propen in Methanol als Lösungsmittel mit Wasserstoffperoxid als Epoxidationsmittel und unter Verwendung eines TS-1-Suspensionskatalysators und gegebenenfalls von Pufferzusätzen zur Steuerung der Reaktivität des Katalysators und des pH-Wertes, zu Propenoxid umgesetzt werden.

10

Figur 1 zeigt beispielhaft den Versuchsaufbau eines kontinuierlich betriebenen Reaktors 1, z.B. einer Blasensäule, oder besonders bevorzugt eines heiz- und kühlbaren Rohrbündelreaktors mit Packungen 2, der über die Leitungen 3 mit einem flüssigen Gemisch bestehend aus dem Olefin, Wasserstoffperoxid, dem Lösungsmittel und gegebenenfalls Pufferzusätzen gespeist wird. Mit Hilfe der Pumpe 4 wird der Kreislauf aufrecht und damit der Katalysator in Suspension gehalten. Die Reaktionslösung wird nach Verlassen des Reaktors 1 über die Leitung 5 dem Querstromfilter 6 zugeführt. Senkrecht zur Hauptströmungsrichtung findet die Abnahme des Permeats statt, welches über die Leitung 7 der Aufarbeitungsstufe der Anlage zugeführt wird.

15

20

Da die Querstromfilter für den Katalysator unpassierbar sind, verbleibt dieser suspendiert im Reaktorsystem und wird über die Leitung 8 und gegebenenfalls dem Wärmetauscher 9 dem Reaktor 1 zugeführt, so dass der Kreislauf für den Katalysator geschlossen wird.

25

Die Ein- oder Ausschleusung des Katalysators erfolgt z.B. über einen Behälter 10, der ~~gezeit~~ in den Reaktionskreislauf mit eingeschlossen werden kann. Zum Einschleusen von Katalysator wird z.B. eine bestimmte Menge Katalysator in den Behälter vorgelegt, und dieser mit Lösungsmittel gefüllt. Anschließend werden die Ventile 11 und 12 geöffnet und das Ventil 13 geschlossen. In dieser Konstellation wird der Behälter 10 vollständig vom Reaktionsmedium durchströmt und der Katalysator in das System eingetragen.

30

Zum Katalysatorausschleusen wird ähnlich verfahren. Der Behälter 10 wird z.B. mit Methanol gefüllt, anschließend werden die Ventile 11 und 12 geöffnet und das Ventil 13 geschlossen. Der Reaktor wird wiederum durchströmt. Nach dem Ausgleich der Katalysatorkonzentrationen im Reaktor und im Behälter werden die Ventile 11 u. 12 geschlossen und das Ventil 13 geöffnet. Der Behälter 10 ist nun vom Reaktionsmedium getrennt und enthält einen aliquoten Katalysatoranteil. Dieser kann dann in einem weiteren Schritt von der Lösung befreit und eventuell extern regeneriert werden. Nach der Regeneration kann er der System wie oben beschrieben wieder zugeführt werden.

Bezugszeichenliste für Figur 1

	1	Reaktor (Blasensäule, Rohrbündelreaktor)
5	2	Packungen
	3	Zulaufleitung
	4	Pumpe
	5	Leitung
	6	Querstromfilter
10	7	Leitung für das Permeat
	8	Leitung
	9	Wärmetauscher
	10	Behälter für Katalysatorsuspension
	11	Ventil
15	12	Ventil
	13	Ventil

BASF Aktiengesellschaft

23. Oktober 2002
B02/0779 IB/RI/gzk

5

Patentansprüche

10

1. Kontinuierliches Verfahren zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation in einem Reaktor durchgeführt wird, der mindestens einen in einer Flüssigphase suspendierten Katalysator enthält, wobei die Flüssigphase durch eine im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird, und der Katalysator bei der Abtrennung der Epoxidhaltigen Flüssigkeit mittels einer Querstromfiltration im Reaktionssystem zurückgehalten wird.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auch eine eventuell im Reaktor befindliche Gasphase durch die im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der hydraulische Durchmesser der im Reaktor eingebauten Vorrichtung 0,5 bis 20 mm beträgt.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die im Reaktor eingebaute Vorrichtung aus einer Schüttung, einem Gestrick oder einem Packungselement besteht.

30

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein Strahldüsenreaktor, eine Blasensäule oder ein Rohrbündelreaktor ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Form von Teilchen mit einer mittleren Korngröße von 0,0001 bis 2 mm vorliegt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation bei einem Druck zwischen 1 und 100 bar und einer Temperatur zwischen 20 und 100 °C durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass während der Epoxidation dem Reaktor Katalysatorsuspension entnommen oder zugeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Propen mit Wasserstoffperoxid an einem Titan-haltigen Zeolith epoxidiert wird.
- 15 10. Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 9, umfassend Reaktor, Querstromfilter und Behälter für Katalysatorsuspension.

BASF Aktiengesellschaft

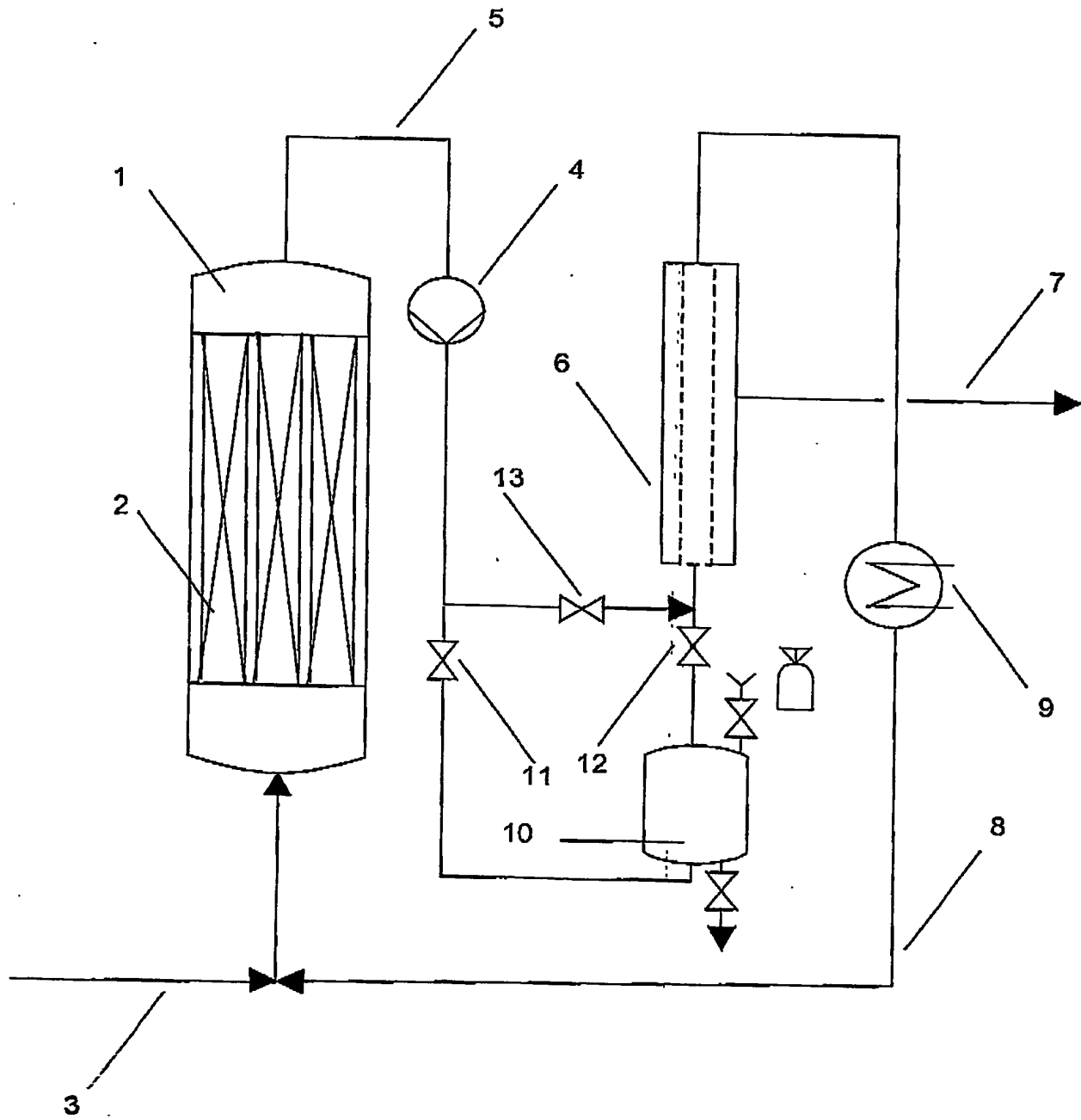
23. Oktober 2002
B02/0779 IB/RI/gzk

5

Zusammenfassung

- 10 Kontinuierliches Verfahren zur Epoxidation von Olefinen mit Hydroperoxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Epoxidation in einem Reaktor durchgeführt wird, der mindestens einen in einer Flüssigphase suspendierten Katalysator enthält, wobei die Flüssigphase durch eine im Reaktor eingebaute Vorrichtung mit Öffnungen oder Kanälen geführt wird, und der Katalysator bei der Abtrennung der Epoxid-haltigen Flüssigkeit mittels einer
- 15 Querstromfiltration im Reaktionssystem zurückgehalten wird.

Figur 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.